

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Transparent coating compositions containing nanoscale particles and having improved scratch resistance

Patent Number: ☐ [US6020419](#)

Publication date: 2000-02-01

Inventor(s): JONSCHKER GERHARD (DE); DELLWO ULRIKE (DE); BOCK MANFRED (DE); ENGBERT THEODOR (DE); GROTH STEFAN (DE); KLINSIEK BERND (DE); YESKE PHILIP (DE)

Applicant(s): BAYER AG (DE)

Requested Patent: ☐ [EP0943664](#), [A3](#)

Application Number: US19990268851 19990316

Priority Number (s): DE19981011790 19980318

IPC Classification: C08J3/00; C08K3/20; C08L75/00

EC Classification: [B01F5/02C](#), [B01F5/08](#), [C09D7/12D2](#), [C09D175/04](#), [B01F5/02](#), [B01F13/10C2B](#)

Equivalents: BR9901168, ☐ [DE19811790](#), ☐ [JP11349868](#)

Abstract

The present invention relates to transparent coating compositions containing a binder and 0.5 to 25 wt. %, based on resin solids, of a material consisting of nanoscale primary particles obtained by jet dispersion of the nanoscale particles in the coating composition. The present invention also relates to a process for the production of these transparent coating compositions containing nanoscale particles by passing the coating compositions containing nanoscale primary particles and a binder in at least one pass through an apparatus which has at least one nozzle or at least one slit having a bore diameter or slit width of 0.05 to 1 mm and a length to diameter ratio of the bore or a depth to slit width ratio of the slit of 1 to 10, wherein there is a pressure differential between the nozzle inlet and outlet of at least 0.5, preferably of 1 MPa.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 943 664 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
22.09.1999 Patentblatt 1999/38

(51) Int. Cl.⁶: **C09D 7/12, B01F 5/08**

(21) Anmeldenummer: **99104449.6**

(22) Anmeldetag: **05.03.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **18.03.1998 DE 19811790**

(71) Anmelder: **BAYER AG**
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
• **Bock, Manfred, Dr.**
51375 Leverkusen (DE)

- **Engbert, Theodor, Dr.**
50968 Köln (DE)
- **Groth, Stefan, Dr.**
51373 Leverkusen (DE)
- **Klinksiek, Bernd**
51429 Bergisch Gladbach (DE)
- **Yeske, Philip, Dr.**
51061 Köln (DE)
- **Jonschker, Gerhard, Dr.**
66583 Spiesen-Elversberg (DE)
- **Delliwo, Ulrike**
66125 Saarbrücken (DE)

(54) **Nanopartikel enthaltende transparente Lackbindemittel mit verbesserter Verkratzungsbeständigkeit, ein Verfahren zur Herstellung sowie deren Verwendung**

(57) Die Erfindung betrifft Nanopartikel enthaltende transparente Lackbindemittel mit verbesserter Verkratzungsbeständigkeit, ein Verfahren zur Herstellung sowie deren Verwendung.

EP 0 943 664 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Nanopartikel enthaltende transparente Lackbindemittel mit verbesserter Verkratzungsbeständigkeit, ein Verfahren zur Herstellung sowie deren Verwendung.

[0002] Zubereitungen von im wesentlichen nanoskaligen Teilchen in einer organischen, anorganischen oder organisch/anorganischen Matrix sind für eine Vielzahl von Anwendungen von Interesse. So können spezielle Eigenschaftskombinationen bei Beschichtungen wie zum Beispiel Transparenz und Verschleißfestigkeit durch den Einsatz von Nanopartikeln erzielt werden. Es ist daher vor allem für hochwertige transparente Lackanwendungen wünschenswert Lackbindemittel so mit Nanopartikeln auszurüsten, daß bei bleibender Transparenz und Glanz eine Verbesserung in der Verkratzungsbeständigkeit erreicht wird.

[0003] Zur Herstellung von nanoskaligen Teilchen enthaltenden Zubereitungen kommen eine Reihe unterschiedlicher Verfahren in Betracht.

[0004] Für die Herstellung von trockenen nanoskaligen Materialien sind mehrere Verfahren bekannt, die vor allem bei der Herstellung von pyrogenen Kieselsäuren großtechnische Verwendung finden (z.B. Aerosil-Verfahren, Lichtbogen-Verfahren DE-A 11 80 723, Plasmaverfahren (Powder Technol. 1978, 20, 159). Diese Verfahren sind u.a. in „Chemische Technologie“, Band 2, Anorganische Technologie II, 4. Auflage, 1983, Seite 77 beschrieben.

[0005] Weitere Beispiele der Erzeugung primär nanoskaliger trockener Materialien betreffen die Herstellung von keramischen Teilchen durch Matrix-Pyrolyseverfahren in einem brennbaren Trägermaterial, z.B. EP-A 680 454 und EP-A 697 995.

[0006] Die genannten Verfahren zur Herstellung nanoskaliger Pulver liefern zwar bei entsprechender Prozeßführung primär nanoskalige Teilchen mit sehr niedrigen mittleren Teilchendurchmessern (ca. 5 bis 50 nm) welche jedoch durch Aneinanderlagerung der Primärpartikel nicht als diskrete Teilchen, sondern überwiegend als Agglomerate vorliegen. Derartige Agglomerate können Durchmesser von mehreren tausend Nanometern erreichen, so daß erwünschte, mit der nanoskaligen Natur der Teilchen verknüpfte Eigenschaften nicht erzielbar sind.

[0007] Durch z.B. Vermahlen kann eine Deagglomeration der Teilchen bewirkt werden. (z.B. EP-A 637 616). Agglomerate können so in ihrer Größe auf ein sechstel reduziert werden. Nachteile sind jedoch die geringe Raum/Zeit-Ausbeute sowie die nicht zu vermeidende Kontamination durch Abrieb aus dem mitverwendeten Mahlhilfsmittel.

[0008] Bis heute ist es unbekannt, ausgehend von verfügbaren Agglomerat-haltigen nanoskaligen Pulvern mit vertretbarem Aufwand Agglomerat-freie Pulver oder Pulver-Zubereitungen zu erzeugen. Als alternative Herstellprozesse sind verschiedene Verfahren entwickelt worden, in denen ausgehend von niedermolekularen diskreten oder als z.B. Solen vorliegenden Synthesebausteinen über einen kontrollierten Wachstumsprozeß Zubereitungen mit zumindest weitgehend Agglomerat-freien nanoskaligen Partikeln oder Kompositen hergestellt werden können.

[0009] So können im Sol-Gel-Prozeß ausgehend von Metallalkoxiden durch gesteuerten Molekulargewichtsaufbau Teilchen erzeugt werden, deren mittlerer Durchmesser unter 50 nm liegt. Solche Systeme finden beispielsweise als Beschichtungsmittel oder Werkstoff-Vorläufer Verwendung (z.B. *The Polymeric Materials Encyclopedia* 1996, Vol 6, 4782-4792 ff).

[0010] Durch hohen technischen Aufwand, der in der Regel mit solchen Herstellprozessen verbunden ist, sind die so erhältlichen Produkte nur sehr begrenzt einsetzbar. Auch sind derartige Verfahren nur auf eine begrenzte Auswahl von chemisch unterschiedlichen Produktklassen anwendbar.

[0011] Nanoskalige Metalloxydsole sind ebenfalls bekannt. Es handelt sich dabei um meist 30 bis 50%ige colloidale Lösungen von Metalloxiden (Si, Al, Ti, Zr, Ta, Sn, Zn) in wässrigen oder organischen Medien mit mittleren Teilchengrößen von 4 bis rund 60 nm. Durch elektrische und/oder sterische Stabilisierung der Partikeloberflächen gelingt es solche Metalloxydsole an eine Agglomeration zu hindern. Besonders hervorzuheben sind wässrige Kieselsole, die beispielsweise durch Ionenaustauschverfahren aus alkalischen Lösungen hergestellt werden können (z.B. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. Auflage, Band A23, VCH-Verlag, Weinheim, 1993, S. 614-629). Solche Produkte sind im Handel beispielsweise unter Markennamen wie Levasil® (Fa. Bayer AG) erhältlich.

[0012] Der Nachteil von dispers gelösten Nanopartikeln wie etwa Kieselsole oder anderen Metalloxydsolen liegt in der starken Tendenz zur Agglomeration bei Entfernung oder Änderung des Lösungsmediums, so daß ein homogenes Einbringen in eine fremde Matrix wie etwa eine Lackformulierung nicht ohne weiteres möglich ist. Durch Modifizierung der Oberfläche der Teilchen und Anpassung des Lösungsmittels kann ein homogenes Einarbeiten in eine Lackformulierung ermöglicht werden. Ein solches Verfahren (z.B. EP-A 768 351), ist allerdings technisch sehr aufwendig und nur begrenzt einsetzbar.

[0013] In der EP-A 766 997 wird ein Verfahren zur Herstellung von feinteiligen Feststoffdispersionen beschrieben. Nach diesem Verfahren wird es ermöglicht eine Zerkleinerung von suspendierten Feststoffteilchen zu erreichen. Eine Deagglomeration von primär nanoskaligen Teilchen und deren Verwendung in Lackbindemitteln wurde hier nicht in Betracht gezogen. Das Verfahren ist als Düsendispersgiervorgang im Prinzip bekannt und wird für andere Zwecke wie z.B. zur Feinverteilung von nicht mischbaren flüssigen Phasen, wie Wasser in Öl, bereits industriell genutzt. Die Herstellung von verbesserten 2-komponentigen wässrigen Lackemulsionen mittels feinteiligerer Emulgierung kann z.B.

nach dem Verfahren der EP-A 685 544 erfolgen.

[0014] Aufgabe der Erfindung war es nun, ein einfaches Verfahren zur Herstellung von transparenten Lackbindemitteln zur Verfügung zu stellen, die nanoskalige Teilchen zur Verbesserung des Eigenschaftsniveaus, wie z. B. der Verkratzungsbeständigkeit enthalten.

[0015] Es wurde nun überraschend gefunden, daß es mit dem in der EP-A 766 997 beschriebenen Düsenstrahl-Dispergiervorgang möglich ist, bei einer Vordispersion von Agglomerat-haltigen Nanopartikeln eine deutliche Reduzierung der Agglomeratanteile zu bewirken, so daß die nach diesem Verfahren hergestellten Feststoffdispersionen als Lackbindemittel für transparente Beschichtungen eingesetzt werden können. Zudem erwiesen sich die Dispersionen von Nanopartikeln in Gegenwart von Lackbindemittel als besonders stabil gegen Reagglomeration und Sedimentation.

[0016] Gegenstand der Erfindung sind Nanopartikel-haltige transparente Lackbindemittel, die bezogen auf den Lackfestkörper 0,5 bis 25 Gew.-% von als Feststoff einarbeitbare, primär nanoskalige Teilchen enthalten, hergestellt durch Düsenstrahldispersion der nanoskaligen Teilchen im Bindemittel.

[0017] Die erfindungsgemäßen feste Nanopartikel enthaltenden transparenten Lackbindemittel können nun für Bereiche, die vorher aufgrund der großen Agglomeratanteile nicht zugänglich waren, wie beispielsweise in Klarlackanwendungen, als attraktive Ausgangsmaterialien zur Eigenschaftsverbesserung eingesetzt werden. Überraschend war auch, daß die Verwendung dieser mit Nanopartikeln modifizierten Lackbindemittel vor allem bei Klarlackanwendungen zu einer verbesserten Verkratzungsbeständigkeit führte und zudem gleichzeitig eine verbesserte Chemikalienbeständigkeit bewirkte.

[0018] Die erfindungsgemäßen Nanopartikel-haltigen transparenten Lackbindemittel enthalten 0,5 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Bindemittelfestkörper, von als Feststoff einarbeitbaren primär nanoskaligen Teilchen. Die Nanoteilchen werden mittels des in der EP-A 766 997 genannten Dispergiervorgangs deagglomuliert. Sie werden erfindungsgemäß vorteilhaft in Lackbindemitteln in 2-komponentigen Polyurethanlacken verwendet. Die daraus hergestellten Überzüge haben 20°-Glanzwerte (nach DIN 67530) von mehr als 70, bevorzugt mehr als 80, besonders bevorzugt mehr als 85 rel. Glanzeinheiten.

[0019] Die als Ausgangsmaterialien für das erfindungsgemäße Bindemittel in Betracht kommenden Agglomerate enthaltenden nanoskaligen Materialien sind vorzugsweise Pulver oder Pulverzubereitungen. Dies Primärpartikel sind nanoskalig, d.h., deren mittlerer Primärteilchen-Durchmesser liegt unter 200 nm, bevorzugt unter 100 nm und besonders bevorzugt unter 50 nm.

[0020] Beispiele sind die u.a. auch als Mattierungsmittel bekannten pyrogenen Kieselsäuren, nanoskalige Aluminiumoxide und Aluminiumoxidhydrate, nanoskalige Titandioxid- und Zirkondioxidtypen sowie andere z.B. aus Solen herstellbare nanoskalige Oxide der Elemente Aluminium, Titan, Zirkonium, Tantal und Zinn. Es kann von Vorteil sein, auch oberflächenmodifizierte Teilchen einzusetzen oder z.B. eine Oberflächenmodifizierung nach der Deagglomeration vorzunehmen, da diese eine zusätzliche Stabilisierung gegen Reagglomeration bewirkt, und zudem ein unerwünschter übermäßiger Thixotropieeffekt vermindert wird.

[0021] Bevorzugt eingesetzt werden pyrogene Kieselsäuren, wie sie z. B. von der Firma Degussa unter dem Handelsnamen Aerosil® erhältlich sind. Besonders bevorzugt sind aus den o.g. Gründen oberflächenmodifizierte Typen, die eine hydrophobisierte Oberfläche aufweisen. Die Oberflächenmodifizierung wird üblicherweise mit gegenüber Si-OH reaktiven Verbindungen wie beispielsweise Octamethylcyclotetrasiloxan, Octyltrimethoxysilan, Hexamethyldisilazan und/oder Dimethyldimethoxysilan vorgenommen. Beispiele für solche Produkte sind Aerosil® R 104, R 202, R 805, R 812, R 812 S, R 972, R 974 von der Firma Degussa.

[0022] Geeignet sind auch Nitride und Carbide von Metallen und Halbmetallen, z.B. des Bors, Siliziums, Titans. Ferner beliebige andere anorganischen Verbindungen wie BaSO₄, TiO₂, usw. die als feste Teilchen mit nanoskaliger Primärstruktur vorliegen. Selbstverständlich können auch beliebige Abmischungen verschiedener nanoskaliger Materialien mit mehr oder minder hohen Agglomerat-Anteilen zum Einsatz kommen.

[0023] Als Bindemittel kommen die in der Lack- und Beschichtungstechnologie üblichen Harze in Betracht wie sie beispielsweise in *Lackharze, Chemie, Eigenschaften und Anwendungen*, Hrsg. D. Stoye, W. Freitag, Hanser Verlag, München, Wien 1996 beschrieben sind.

[0024] Beispielhaft zu nennen sind u.a. die Polymerisate und Copolymerisate der (Meth)acryl-säure und deren gegebenenfalls weitere funktionelle Gruppen tragenden Estern mit weiteren, olefinisch ungesättigten Verbindungen, wie z.B. Styrol; weiterhin Polyether-, Polyester-, Polycarbonat-, Polyurethan- und Epoxidharze sowie auch beliebige Mischungen dieser Polymeren.

[0025] Bevorzugt werden als polymere organische Verbindungen Hydroxylgruppen tragende Polymere eingesetzt, z.B. Polyacrylat-, Polyester-, Polycaprolacton-, Polyether-, Polycarbonat-, Polyurethanpolyole und hydroxyfunktionelle Epoxidharze sowie beliebige Mischungen dieser Polymeren.

[0026] Als besonders bevorzugte polymere organische Verbindungen werden wässrige oder lösemittelhaltige bzw. lösemittelfreie Polyacrylat- und Polyesterpolyole sowie deren beliebige Mischungen eingesetzt.

[0027] Geeignete Polyacrylatpolyole sind Copolymerisate von Hydroxylgruppen aufweisenden Monomeren mit anderen olefinisch ungesättigten Monomeren, wie z. B. Ester der (Meth)acryl-säure, Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluol, Viny-

lester, Malein- und Fumarsäuremono- und dialkylester, α -Olefine und weiteren ungesättigten Oligomeren und Polymeren.

[0028] Besonders geeignete Polyacrylatpolyole weisen ein mittels Gelpermeationschromatographie (Standard Polystyrol) bestimmbares, mittleres gewichtsgemittelt Molekulargewicht von 2000 bis 100000, vorzugsweise 2500 bis 50000 und besonders bevorzugt 3000 bis 40000, eine Glasübergangstemperatur TG von -50°C bis $+100^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise -40°C bis $+90^{\circ}\text{C}$ und besonders bevorzugt -30°C bis $+80^{\circ}\text{C}$, eine Säurezahl von <30 mg KOH/g, vorzugsweise <25 mg KOH/g sowie einen Hydroxylgruppengehalt von 0,5 bis 14,0, vorzugsweise 0,5 bis 10,0 und besonders bevorzugt 1,0 bis 8,0 Gew.-% auf und bestehen aus

a) 0 bis 70 Gew.-Teilen, vorzugsweise 5 bis 70 Gew.-Teilen mindestens eines ungesättigten, aromatischen Monomeren, wie Styrol, α -Methylstyrol oder Vinyltoluol,

b) 0 bis 70 Gew.-Teilen, vorzugsweise 5 bis 70 Gew.-Teilen mindestens eines (cyclo)aliphatischen Esters der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen im (Cyclo)alkylrest,

c) 4 bis 95 Gew.-Teilen, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-Teilen mindestens eines Hydroxyalkylesters der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Hydroxyalkylrest und/oder Anlagerungsprodukte von Monoepoxiden an Acryl- und oder Methacrylsäure,

d) 0 bis 10 Gew.-Teilen, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-Teilen mindestens einer α,β -monoolefinisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen und/oder mindestens eines Maleinsäure- bzw. Fumarsäurehalbesters mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest und

e) 0 bis 30 Gew.-Teilen, vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-Teilen weiteren copolymerisierbaren, (auch mehrfach) olefinisch ungesättigten monomeren und/oder polymeren Verbindungen.

[0029] Die beschriebenen Nanopartikel enthaltenden hydroxylfunktionellen Polyole können in einkomponentigen wie auch in zweikomponentigen Lacksystemen zusammen mit den in der Lack- und Beschichtungstechnologie üblichen Härtern verwendet werden. Als Härter hierfür kommen beispielsweise Polyisocyanate oder mit Abspaltern wie Methylketoxim, Caprolactam, Malonsäureestern, Triazol oder 2,5-Dimethylpyrazol blockierte Polyisocyanate oder (teilweise)veretherte Melaminformaldehydharze in Betracht, wie sie z. B. in *Lackharze, Chemie, Eigenschaften und Anwendungen*, Hrsg. D. Stoye, W. Freitag, Hanser Verlag, München, Wien 1996 beschrieben sind.

[0030] Bevorzugt ist die Anwendung der erfindungsgemäßen, wässrigen oder lösemittelhaltigen Bindemittel in zweikomponentigen Systemen zusammen Polyisocyanaten auf Basis von Hexamethyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan, Tetramethyldiisocyanat, 2-Methylpentamethyldiisocyanat, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethyldiisocyanat (THDI), 1,4-Diisocyanato-cyclohexan, 3-Isocyanatomethyl-1-methyl-1-isocyanato-cyclohexan (IMCI), a,a,a',a'-Tetramethyl-m- oder p-xylylen-diisocyanat (TMXDI), 1,4- und 1,3-Xylyldiisocyanat (XDI), Hexahydroxylyldiisocyanat (H6-XDI) und/oder deren Gemische sowie gegebenenfalls deren hydrophilierten Varianten für wässrige Bindemittel, wie sie beispielsweise in der DE-A 4 136 618 beschrieben sind. Besonders bevorzugt sind aber die Polyisocyanate auf Basis von Hexamethyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat und 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan.

[0031] Diese Polyisocyanate werden als Härter in hochwertigen Polyurethanlacken eingesetzt, die eine hervorragende Chemikalienbeständigkeit und einen hohen Glanzgrad aufweisen. Ein zu große Teilchen enthaltendes Bindemittel würde sich in einem deutlichen Glanzabfall bemerkbar machen.

[0032] Durch das erfindungsgemäße Bindemittel kann jedoch bei gleichbleibendem Glanz und Transparenz eine verbesserte Verkratzungsbeständigkeit erreicht werden.

[0033] Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Bindemittel für die Herstellung von Klarlacken, da hierdurch signifikante Eigenschaftsverbesserungen, wie die Verbesserung der Kratzfestigkeit, bei bleibender Transparenz und hohem Glanzgrad erreicht werden können. Typische Klarlackanwendungen, bei denen das erfindungsgemäße Bindemittel zu besonders deutlichen Vorteilen führt, sind z.B. die Fahrzeugserien- und Reparaturlackierung, die abriebfeste Beschichtung von Parkett- und anderen Böden, sowie die Antigriffitti-Ausrüstung von Fassaden und Mauern im Außenbereich.

[0034] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von transparenten Nanopartikel-haltigen Lackbindemitteln, dadurch gekennzeichnet, daß die aus Nanopartikeln und Lackbindemitteln bestehende Zubereitung in mindestens einem Durchgang durch wenigstens eine Vorrichtung geleitet wird, die mindestens eine Düse oder mindestens einen Schlitzspalt aufweist, mit einem Bohrungsdurchmesser bzw. Spaltbreite von 0,05 bis 1 mm, sowie einem Länge zu Durchmesser-Verhältnis der Bohrung bzw. einem Tiefe zu Spaltbreite-Verhältnis des Schlitzspaltes von 1 bis 10, wobei zwischen Düsengang und Düsenausgang eine Druckdifferenz von mindestens 0,5 , bevorzugt 1 MPa,

besteht.

[0035] Bevorzugt wird eine Vorrichtung, wie sie in der EP-A 766 997 beschrieben und dargestellt ist, eingesetzt. Die Vorrichtung besteht wenigstens aus einem Hochdruckraum und einem Niederdruckraum zur Aufnahme der Dispersion und einer zwischenliegenden Zerkleinerungsdüse, als Loch- oder Spaltdüse, dadurch gekennzeichnet, daß der Bohrungsdurchmesser bzw. die Spaltbreite der Düse 0,05 bis 1 mm beträgt und das Länge zu Durchmesser-Verhältnis der Bohrung bzw. das Tiefe zu Spaltbreite-Verhältnis des Schlitzspaltes der Düse 1 bis 10 beträgt. Bevorzugt sind Düsen mit wenigstens zwei mit ihrem Ausgang gegenüberliegenden Bohrungen bzw. Schlitzspalten. Insbesondere bevorzugt sind Düsen, bei denen der Abstand des Ausgangs mindestens zweier gegenüberliegender Düsen bzw. Spalte das 2- bis 50-fache des Bohrungsdurchmessers bzw. der Spaltbreite beträgt. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der Bohrungsdurchmesser bzw. die Spaltbreite eines Spaltes der Düse von 0,1 bis 0,5 mm. Als Material für die Herstellung der Düse werden insbesondere keramische Werkstoffe verwendet, bevorzugt oxidische und graphitische Werkstoffe, oder gegebenenfalls mit den genannten Keramiken beschichtete Werkstoffe.

[0036] Bei der Durchführung des Verfahrens wird ein Druck von 5 bis 50 MPa, bevorzugt 7 bis 30 MPa, angewendet. Gegebenenfalls kann es zweckmäßig sein, Strahldispersatoren einzusetzen, in denen mehrere hintereinander geschaltete Düsen vorgesehen sind, so daß die Dispersion mehrfach hintereinander durch eine Düse gedrückt wird. Bei solchen Strahldispersatoren mit mehreren Düsendurchgängen ist ein entsprechend der Anzahl Düsen erhöhter Druck anzuwenden. Im allgemeinen führt allerdings ein mehr als 3-facher Düsendurchgang nicht mehr zu einer wesentlichen Verbesserung.

[0037] Das zu desagglomerierende Material kann beliebig oft dem, wenn dies erforderlich ist, mehrstufig ausgelegtem Dispergierprozeß unterzogen werden.

[0038] Zur Durchführung des erfindungsgemäßen (Dispergier)Verfahrens für transparente Lackdispersionen wird das zu desagglomerierende nanoskalige, in der Regel bereits als feines Pulver vorliegende Material zuvor in einem geeigneten flüssigen Medium suspendiert. Dies kann z.B. mit den bekannten technischen Methoden, z.B. durch Einrühren oder Einarbeiten in einem Dissolver bewerkstelligt werden.

[0039] Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens beispielsweise für überwiegend anorganische Nanoteilchen sind die gebräuchlichen Lösungsmittel als Dispergiermittel geeignet, wie aromatische, aliphatische, araliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, teilweise oder vollständig halogenierte aromatische, aliphatische, araliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole wie z.B. Methanol, Ethanol, i-Propanol, Butanol, Benzylalkohol, Diacetonalkohol, Ester wie z.B. Ethylacetat, Propylacetat, Butylacetat, Etherester wie z.B. Methoxypropylacetat oder Butylglykolacetat, Ketone wie Aceton, Methyl ethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösemittel wie z.B. N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon.

[0040] Weitere geeignete Dispergiermedien sind Wasser, flüssige Säureester wie z.B. Phosphorsäuredibutylester, Phosphorsäuretributylester, Sulfonsäureester, Borate oder die Derivate der Kieselsäure z.B. Tetraethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, Glycidylxypropyltrimethoxysilan, Glycidylxypropyltriethoxysilan. Auch verflüssigtes Kohlendioxid kann als Dispergiermedium eingesetzt werden.

[0041] Der erfindungsgemäße Dispergiervorgang kann auch bei erhöhter Temperatur (bis 200°C) vorgenommen werden. In diesem Fall können auch bei Raumtemperatur hochviskose oder feste Verbindungen, gegebenenfalls auch höhermolekularer Natur, als Dispergiermedien eingesetzt werden.

[0042] Den als Dispergiermedien verwendeten Materialien können weitere Stoffe zugesetzt werden. Bevorzugt sind dabei solche Stoffe, die auch für die spätere Weiterverwendung vorgesehen sind oder die die Desagglomeration bzw. die Eigenschaften, z.B. die Stabilität der desagglomerierten Materialien, verbessern.

[0043] Besonders bevorzugt sind die oligomeren oder polymeren organische Verbindungen wie z.B. die, oben aufgeführten, in der Lack- und Beschichtungstechnologie gebräuchlichen Harze und Bindemittel.

[0044] Auch die in Mehrkomponentensystemen verwendeten Kombinationsharze, wie z.B. die als Härter fungierenden Amin- und Melaminharze, Polyisocyanate, die als blockierte Polyisocyanate bezeichneten Addukte aus aromatischen oder aliphatischen Polyisocyanaten und sogenannten Abspaltern wie Methyl ethylketoxim, Caprolactam, Malonsäureestern oder Triazol und 2,5-Dimethylpyrazol können anteilig im Dispergiermedium mitverwendet werden. Eine ausschließliche Verwendung als Dispergiermedium ist dann möglich, wenn das in Betracht gezogenen lösemittelfreien Bindemittel eine für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht zu hohe Viskosität aufweist.

[0045] Für Verfahrensweisen, in denen Wasser als wesentlicher Bestandteil des Dispergiermediums verwendet wird, sind als Zusatzstoffe insbesondere wasserlösliche oder wasserverträgliche Verbindungen, wie z.B. teil- oder vollverseiftes Poly-vinylacetat oder hydrophilierte Varianten der zuvor genannten Verbindungsklassen geeignet. Weitere geeignete und bevorzugt in wässrigen Medien eingesetzte Zusatzstoffe sind z.B. Kieselsol und die Sole von Metalloxiden der Elemente Aluminium, Titan, Zirkonium, Tantal und Zinn.

[0046] Als niedermolekulare Zusatzstoffe, über die z.B. eine Stabilisierung der desagglomerierten nanoskaligen Teilchen gegen eine erneute Agglomeration erzielt werden können, sind im Prinzip alle Verbindungen geeignet, die zur Stabilisierung anderweitig, z.B. nach einer der o.g. Methoden, hergestellter nanoskaliger Materialien eingesetzt werden. Zu nennen sind beispielsweise hydrolisierbare Silangruppen tragende Verbindungen, wie Alkoxy- oder Chlor-

silane. Auch bestimmte amphiphile Verbindungen können herangezogen werden. Die für die Herstellung des Dispergiermediums in Frage kommenden Lösemittel und Zusatzstoffe können beliebig miteinander abgemischt werden.

[0047] Die erfindungsgemäßen Lackbindemittel können mit allen üblichen Härter(Kombinationen) abgemischt werden zur Herstellung von Überzügen.

[0048] Im Hinblick auf eine hohe Effizienz des erfindungsgemäßen Verfahrens soll die Viskosität des Dispergiermediums bei der gewählten Verfahrenstemperatur 10 000 mPa · s, vorzugsweise 5 000 mPa · s, besonders bevorzugt 2 000 mPa · s nicht überschreiten.

[0049] Bei der bevorzugten Verfahrensvariante werden die pulverförmigen, primär nanoskaligen Teilchen in die mit Lösungsmitteln auf unter 2 000 mPas verdünnte Polyolkomponente portionsweise in einem Dissolver eingebracht und wie beschrieben deagglomeriert. Üblicherweise enthält die Mischung, bezogen auf den Festkörper, 0,5 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 20 Gew.-% an Nanoteilchen.

Beispiele

[0050] Die Durchführung der Erfindung wird im folgenden anhand von Figuren beispielhaft erläutert.
[0051] Es zeigen

Figur 1 ein Schema einer Anordnung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens,

Figur 2 ein Schema für den Ersatz der Düse in Figur 1 durch eine n-stufige Düsenanordnung,

Figur 3 eine Zerkleinerungsdüse zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens im Schnittbild,

Figur 4 einen Schnitt durch eine Variante mit zwei gegenüberliegenden Zerkleinerungsdüsen mit gegenüberliegenden Düsenbohrungen,

Figur 5 einen Schnitt durch eine Variante der erfindungsgemäßen Vorrichtung mit zwei gegenüberliegenden Einlochdüsen

[0052] Im einfachsten Fall wird von einem Vorratsbehälter 1 mit Rührer die Dispersion 2 über eine Pumpe 3 und Hochdruckleitung 8 der Hochdruckseite einer Düse 4 zugeführt. Die Dispersion durchläuft die Düse 4 und wird über die Niederdruckleitung 9 entweder in den Behälter 5 für die feinere Lackbindemitteldispersion 7 oder durch eine Rückführung 6 dem Ausgangsbehälter 1 für einen erneuten Durchgang zugeführt.

[0053] Gemäß Figur 2 können auch mehrere Zerkleinerungsdüsen 4.1, 4.2, bis 4.n direkt hintereinander geschaltet sein, um die Deagglomerierung zu verbessern.

Ausführungsbeispiele

[0054] %-Angaben in den Beispielen beziehen sich auf das Gewicht.

[0055] Herstellung der erfindungsgemäßen Lackbindemittel:

[0056] Desmophen® LS 2009/1 (Polyol 1, Versuchsprodukt der Bayer AG) wird durch Zugabe des Lösungsmittelgemischs auf 40 % Festkörpergehalt verdünnt. Die festen Nanopartikel werden portionsweise unter fortwährendem Rühren zugegeben bis ein Gehalt von 20 %, bezogen auf den Bindemittelfestkörper, erreicht wird.

[0057] Anschließend wird noch Lösemittelgemisch zugegeben, um den Festkörpergehalt und das Äquivalentgewicht nach Tabelle 1 einzustellen. Die Polyole 2 und 3 (nicht erfindungsgemäße Vergleichsbeispiele) werden ohne weitere Behandlung eingesetzt. Die erfindungsgemäßen Polyole 4 bis 8 werden unter dem angegebenen Druck dreimal durch die Düsenstrahldispergiervorrichtung (Fig. 5, 0,2 mm ZrO₂-Düsen) gedrückt.

Tabelle 1

Polyol	Nanopartikel	Dispergiervf. bei Druck [MPa]	% FK	ÄG
Polyol 1	-	-	70,0	567
Polyol 2	Aerosil® 300	-	44,4	1072
Polyol 3	Aerosil® R 812	-	44,4	1072

EP 0 943 664 A2

Tabelle 1 (fortgesetzt)

P lyol	Nan partikel	Dispergiervf. bei Druck [MPa]	% FK	AG
Polyol 4	Aerosil [®] 300	23	44,4	1072
Polyol 5	Aerosil [®] R 812	23	44,4	1072
Polyol 6	Aerosil [®] R 104	23	44,4	1072
Polyol 7	Aerosil [®] R 972	23	41,5	1107
Polyol 8	Aerosil [®] R 974	23	44,4	1072

[0058] Zur Herstellung der spritzfertigen Mischungen werden die Polyole entsprechend Tabelle 2 in einem Metallbehälter zunächst mit dem entsprechenden Lösemittelgemisch und Additiven versetzt und durch Schütteln oder Rühren homogenisiert. Anschließend wird der Härter Desmodur[®] N 3390 (Handelsprodukt der Bayer AG) zugesetzt und wiederum homogenisiert. Die Formulierungen werden im Kreuzgang auf grundierte Stahlbleche (für Chemikalienbeständigkeitsprüfung), grundierte und mit schwarzem Basecoat (Fa. Spies & Hecker Serie 293 Tiefschwarz) beschichtete Aluminiumbleche (für Verkratzungsbeständigkeits-Prüfung) und Glasplatten (für Härte-Prüfung und Lösungsmittelbeständigkeits-Prüfung) aufgespritzt. Nach 5 Minuten Antrocknung bei Raumtemperatur werden die Lacke 30 Minuten bei 140°C eingebrannt. Nach 16-stündiger Alterung bei 60°C werden die Prüfungen vorgenommen.

[0059] Der Glanz wird nach DIN 67 530, Haze nach ISO/CD 13 803, die Pendeldämpfung nach DIN ISO 1522 und die Auslaufzeit nach DIN EN ISO 2431 bestimmt.

[0060] Die Verkratzung der lackierten Aluminiumbleche wird mit einer Laborwaschstraße der Firma Amtec Kistler GmbH erzeugt. Es werden 10 Waschungen mit einer Polyethylenbürste bei 15 bis 25°C Wassertemperatur unter Zusatz von 1,5 g/l Quarzmehl (Sikron-Feinstmehl SH 200, mittlere Korngröße 24 µm) vorgenommen.

[0061] Die Chemikalienbeständigkeitsprüfung erfolgt nach der Gradientenofenmethode (Gradientenofen der Firma Byk-Gardner, Typ 2611). Die Prüfung wird auf speziell für diesen Zweck vorgesehenen Stahlblechen (Firma Franz Krüppel-Industriebedarf), die 30 Minuten lang einem Temperaturgradienten 36 bis 75°C ausgesetzt werden (50 % rel. Feuchte), durchgeführt. Die Proben werden nach 1 und nach 24 Stunden Lagerung bei Normalklima (23°C, 50 % rel. Feuchte) beurteilt. Als Prüfergebnis wird für jede Chemikalie der Temperaturwert angegeben, bei dem (ohne Hilfsmittel) die erste sichtbare Schädigung auftritt. Die Prüfergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Komponente (Gew. in g)	Vergl. 1	Vergl. 2	Vergl. 3	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	Bsp. 4	Bsp. 5
Polyol 1	79,2	48,74	48,74	48,74	48,74	48,74	48,68	48,74
Polyol 2		38,77						
Polyol 3			38,77					
Polyol 4				38,77				
Polyol 5					38,77			
Polyol 6						38,77		
Polyol 7							40,56	
Polyol 8								38,77
Lösemittelgemisch	50,6	51,6	39,6	50,7	39,6	39,2	34,1	40,1
Additiv 1	0,82	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Additiv 2	0,82	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Desmodur [®] N 3390	30,10	26,38	26,38	26,38	26,38	26,38	26,38	26,38

EP 0 943 664 A2

Tabelle 2 (fortgesetzt)

Komponente (Gew. in g)	Vergl. 1	Vergl. 2	Vergl. 3	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	Bsp. 4	Bsp. 5
Festkörper in %	46	45	48	45	48	49	50	48
SiO ₂ -Anteil bez. a. BM fest in %	0	5	5	5	5	5	5	5
Auslaufzeit ISO 5 in s	23	24	23	25	25	24	22	23
Lösungsmittelgemisch: 50 % MPA, 50 % Solvent Naphtha SN 100® Additiv 1: Baysilone OL 17®, 10 %ig in MPA; Additiv 2: Dibutylzinndilaurat (DBTL), 50 %ig in MPA								

Tabelle 3

System	Vergl. 1	Vergl. 2	Vergl. 3	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	Bsp. 4	Bsp. 5
Pendeldämpfung in s	194	155	189	192	188	195	188	187
Schichtdicke in μm	40	40	40	30	40	40	40	50
Lösemittelbeständigkeit								
X, MPa EA, AC,	0 0 1 2	*	*	0 0 0 2	0 0 1 2	0 0 1 2	0 0 1 2	0 0 0 2
1 Min.	0 0 2 2	*	*	0 0 1 2	0 0 2 2	0 0 1 2	0 0 1 2	0 0 2 2
5 Min.								
Chemikalienbeständigkeit								
Baumharz	36 / 36	*	*	54 / 54	46 / 46	48 / 48	50 / 50	46 / 46
Bremsflüssigkeit	36 / 36	*	*	36 / 36	36 / 36	36 / 36	36 / 36	36 / 36
Pankreatin	36 / 40	*	*	48 / 48	36 / 36	36 / 36	38 / 46	46 / 46
NaOH, 1 %	53 / 53	*	*	56 / 62	53 / 53	56 / 56	58 / 58	52 / 52
H ₂ SO ₄ , 1 %	42 / 42	*	*	50 / 50	48 / 48	51 / 51	48 / 48	51 / 51
FAM, 10 Min.	0	*	*	0	0	0	0	0
Optik	klar	matt	matt	spur matt	klar	klar	klar	klar
Kratzfestigkeit								
Ø Haze vorher	12,8	>300	>300	38,7	17,8	14,0	13,0	13,3
Ø Haze nachher	97	*	*	100	91,2	84,1	86,1	91,2
Ø Δ Haze	84,2	*	*	61,3	73,4	70,1	73,1	77,9
Ø Glanz 20° vorher	91,3	31,0	55,0	88,8	90,1	90,7	90,8	90,7
Ø Glanz 20° nachher	44,8	*	*	44,7	49,3	50,5	49,7	48,8
Ø Δ Glanz	46,5	*	*	44,1	40,8	40,2	41,1	41,9
Verbesserung Haze geg.				27	13	17	13	7
Vergleich 1 in %								
Verbesserung Glanz geg.				5	12	14	12	10
Vergleich 1 in %								

* = Aufgrund der schlechten Optik keine genauere Beurteilung möglich
 Lösemittelbeständigkeiten, FAM: 0 = nicht verändert, 1 = Spur verändert, 2 = gering verändert, 3 = mittel verändert, 4 = stark verändert, 5 = Film total zerstört
 X = Xylol; MPA = Methoxypropylacetat; EA = Ethylacetat; AC = Aceton

Patentansprüche

1. Nanopartikel-haltige transparente Lackbindemittel, die bezogen auf den Lackfestkörper 0,5 bis 25 Gew.-% von als Feststoff einarbeitbare, primär nanoskalige Teilchen enthalten, hergestellt durch Düsenstrahldispersierung der nanoskaligen Teilchen im Bindemittel.
2. Nanopartikel-haltige transparente Lackbindemittel gemäß Anspruch 1 auf Basis Hydroxylgruppen tragende Polymere wie Polyacrylat-, Polyester-, Polycaprolacton-, Polyether-, Polycarbonat-, Polyurethanpolyole und hydroxyfunktionelle Epoxidharze sowie beliebige Mischungen dieser Polymeren.
3. Nanoskalige pyrogene Kieselsäuren enthaltende transparente Lackbindemittel gemäß Anspruch 1.
4. Nanoskalige, hydrophobierte pyrogene Kieselsäuren enthaltende transparente Lackbindemittel gemäß Anspruch 1.
5. Verwendung der Nanopartikel-haltigen Lackbindemittel gemäß Anspruch 2 zusammen mit aliphatischen Polyisocyanaten in zweikomponentigen Klarlacken.
6. Verfahren zur Herstellung von transparenten Nanopartikel-haltigen Lackbindemitteln gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zubereitung in mindestens einem Durchgang durch wenigstens eine Vorrichtung (4) geleitet wird, die mindestens eine Düse (32) oder mindestens einen Schlitzspalt aufweist, mit einem Bohrungsdurchmesser bzw. Spaltbreite von 0,05 bis 1 mm, sowie einem Länge zu Durchmesser-Verhältnis der Bohrung bzw. einem Tiefe zu Spaltbreite-Verhältnis des Schlitzspaltes von 1 bis 10, wobei zwischen Düsengang und Düsenausgang eine Druckdifferenz von mindestens 0,5 , bevorzugt 1 MPa, besteht.
7. Verwendung von Nanopartikel-haltigen transparenten Lackbindemitteln nach Anspruch 2 bis 6 in Kombination mit Härtern zur Herstellung von Überzügen.

Fig. 1

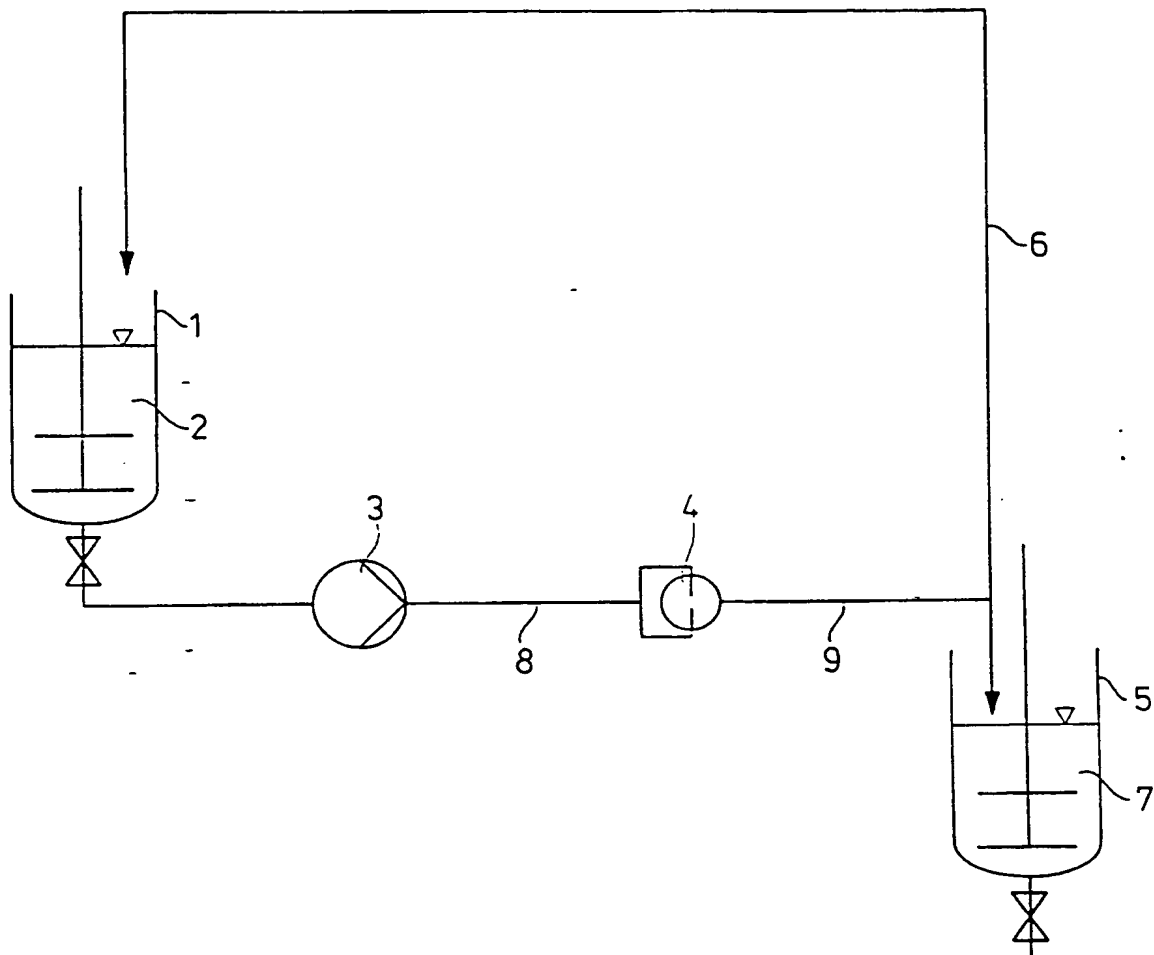


Fig. 2

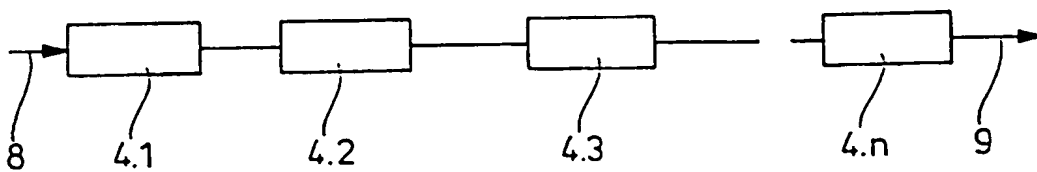


Fig. 4

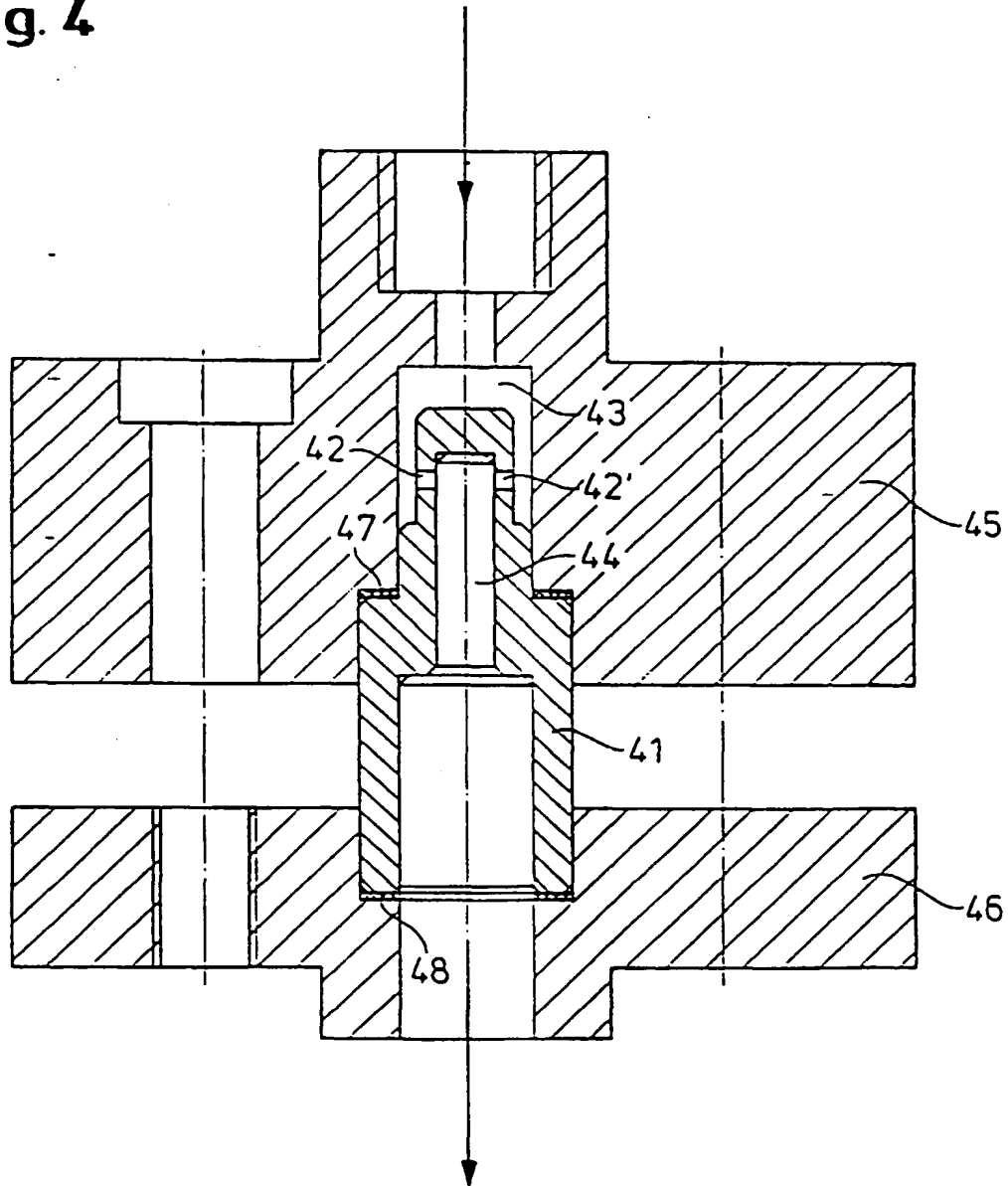
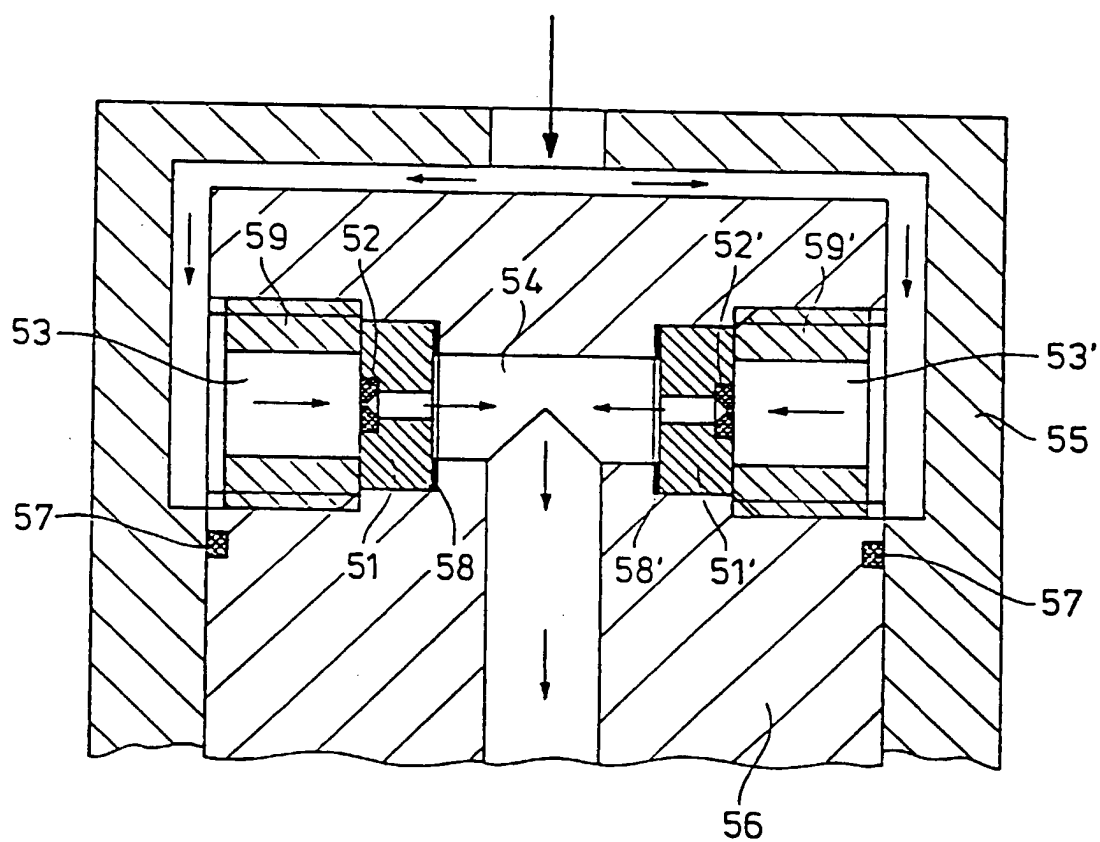
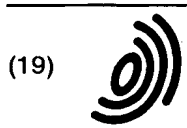


Fig. 5





Eur päisches Patentamt
Eur pean Patent Office
Office européen des br v ts



(11) **EP 0 943 664 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
27.12.2000 Patentblatt 2000/52

(51) Int. Cl.⁷: **C09D 7/12, B01F 5/08**

(43) Veröffentlichungstag A2:
22.09.1999 Patentblatt 1999/38

(21) Anmeldenummer: 99104449.6

(22) Anmeldetag: 05.03.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 18.03.1998 DE 19811790

(71) Anmelder: **BAYER AG**
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
• **Bock, Manfred, Dr.**
51375 Leverkusen (DE)

- **Engbert, Theodor, Dr.**
50968 Köln (DE)
- **Groth, Stefan, Dr.**
51373 Leverkusen (DE)
- **Klinksiek, Bernd**
51429 Bergisch Gladbach (DE)
- **Yeske, Philip, Dr.**
51061 Köln (DE)
- **Jonschker, Gerhard, Dr.**
66583 Spiesen-Elversberg (DE)
- **Dellwo, Ulrike**
66125 Saarbrücken (DE)

(54) **Nanopartikel enthaltende transparente Lackbindemittel mit verbesserter
Verkratzungsbeständigkeit, ein Verfahren zur Herstellung sowie deren Verwendung**

(57) Gegenstand der Erfindung sind Nanopartikel-
haltige transparente Lackbindemittel, die bezogen auf
den Lackfestkörper 0,5 bis 25% von als Feststoff einar-
beitbare, primär nanoskalige Teilchen enthalten, herge-
stellt durch Düsenstrahldispersierung der nanoskaligen
Teilchen im Bindemittel.

EP 0 943 664 A3



Eur päische
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 10 4449

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D, A	DE 195 36 845 A (BAYER AG) 3. April 1997 (1997-04-03) * Ansprüche *	1, 6	C09D7/12 B01F5/08
A	US 5 073 404 A (HUANG TZULI J) 17. Dezember 1991 (1991-12-17) * Anspruch 3 *	1	
A	EP 0 805 171 A (BAYER AG) 5. November 1997 (1997-11-05) * Anspruch 1 *	1	
A	US 4 481 328 A (HARREUS ALBRECHT ET AL) 6. November 1984 (1984-11-06) * Ansprüche 1, 4 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C09D B01F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 24. Oktober 2000	Prüfer Niaounakis, M
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03.82 (Pd/C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 10 4449

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

24-10-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19536845 A	03-04-1997	EP 0766997 A	09-04-1997
		US 5810266 A	22-09-1998
US 5073404 A	17-12-1991	US 4755425 A	05-07-1988
		AT 89930 T	15-06-1993
		AU 602193 B	04-10-1990
		AU 1238688 A	08-09-1988
		BR 8801004 A	11-10-1988
		CA 1336303 A	11-07-1995
		DE 3881258 A	01-07-1993
		DE 3881258 T	25-11-1993
		EP 0286225 A	12-10-1988
		JP 2714389 B	16-02-1998
		JP 63307948 A	15-12-1988
		KR 9513690 B	13-11-1995
		US 4844976 A	04-07-1989
		ZA 8801391 A	25-10-1989
EP 0805171 A	05-11-1997	DE 19617086 A	30-10-1997
		CA 2203868 A	29-10-1997
		CZ 9701285 A	12-11-1997
		JP 10060119 A	03-03-1998
		US 5981653 A	09-11-1999
US 4481328 A	06-11-1984	DE 3101413 A	29-07-1982
		AT 20753 T	15-08-1986
		AU 7955582 A	29-07-1982
		BR 8200220 A	09-11-1982
		CA 1204243 A	06-05-1986
		DE 3271960 D	21-08-1986
		DK 17182 A	18-07-1982
		EP 0056622 A	28-07-1982
		ES 508631 D	01-04-1983
		ES 8305022 A	16-06-1983
		FI 820116 A	18-07-1982
		JP 1341964 C	14-10-1986
		JP 57139137 A	27-08-1982
		JP 61006092 B	24-02-1986
		MX 160958 A	27-06-1990
		NO 820117 A	19-07-1982
		PT 74289 A,B	01-02-1982
		ZA 8200255 A	29-12-1982

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)